

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09095479 A

(43) Date of publication of application: 08.04.97

(51) Int. Cl

C07C309/65
G03F 7/004

(21) Application number: 07254214

(22) Date of filing: 29.09.95

(71) Applicant: TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(72) Inventor: HANEDA HIDEO
HASHIGUCHI TATSUYA
KOMANO HIROSHI
NAKAYAMA TOSHIMASA

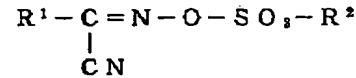
(54) OXIMESULFONATE COMPOUND AND ACID
GENERATOR FOR RESIST

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject new compound useful as an acid generator for a resist, having high transparency to active light used for light exposure and high in strength of generated acid and especially excellent in solubility to resist solvent.

SOLUTION: This acid generator is an oximesulfonate compound of the formula (R¹ and R² are each a nonaromatic hydrocarbon or a halogenated nonaromatic hydrocarbon), e.g. α -(methylsulfonyloxyimino)-1-cyclopentenylacetonitrile. In the compound of the formula, preferably, R¹ is a cycloalkenyl and R² is an alkyl, especially preferably, R¹ is a cyclopentenyl or a cyclohexenyl and R² is a 1-4C lower alkyl. Furthermore, the compound of the formula is obtained by subjecting, e.g. an oxime group-containing compound to esterification reaction with a sulfonic chloride group-containing compound in an organic solvent such as tetrahydrofuran in the presence of a basic catalyst such as pyridine.



(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-95479

(43)公開日 平成9年(1997)4月8日

(51)Int.Cl.⁸
C 0 7 C 309/65
G 0 3 F 7/004

識別記号
5 0 3

府内整理番号
7419-4H

F I
C 0 7 C 309/65
G 0 3 F 7/004

技術表示箇所
5 0 3

審査請求 未請求 請求項の数5 O.L (全7頁)

(21)出願番号 特願平7-254214

(22)出願日 平成7年(1995)9月29日

(71)出願人 000220239
東京応化工業株式会社
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地
(72)発明者 羽田 英夫
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内
(72)発明者 橋口 達也
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内
(72)発明者 駒野 博司
神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内
(74)代理人 弁理士 阿形 明 (外1名)

最終頁に統く

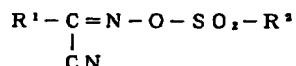
(54)【発明の名称】 オキシムスルホネート化合物及びレジスト用酸発生剤

(57)【要約】

【課題】 レジストの酸発生剤として用いた場合、露光に使用する活性光に対する透明性が優れ、かつ発生する酸の強度が高く、レジスト溶媒に対する溶解性の良好なオキシムスルホネート化合物を提供することである。

【解決手段】 一般式

【化1】

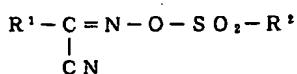


(式中のR¹及びR²は非芳香族性炭化水素基又はハロゲン化非芳香族性炭化水素基である)とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

【化1】



(式中のR¹及びR²は非芳香族性炭化水素基又はハロゲン化非芳香族性炭化水素基である)で表わされるオキシムスルホネート化合物。

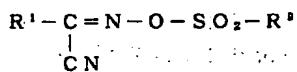
【請求項2】 R¹がシクロアルケニル基であり、かつR²がアルキル基である請求項1記載のオキシムスルホネート化合物。

【請求項3】 R¹がシクロペンテニル基又はシクロヘキセニル基である請求項2記載のオキシムスルホネート化合物。

【請求項4】 R²が炭素数1~4のアルキル基である請求項2又は3記載のオキシムスルホネート化合物。

【請求項5】 一般式

【化2】



(式中のR¹及びR²は非芳香族性炭化水素基又はハロゲン化非芳香族性炭化水素基である)から成るレジスト用酸発生剤。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規なオキシムスルホネート化合物、さらに詳しくは、シアノ基を有する新規なオキシムスルホネート化合物及びそのレジスト用酸発生剤としての用途に関するものである。

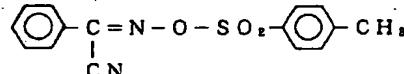
【0002】

【従来の技術】 これまで、オキシムスルホネート化合物に関する技術としては、酸硬化性のアミノ樹脂とオキシムスルホネートとを含有する熱硬化性塗布液(ヨーロッパ特許出願第44115A1号公報)、酸硬化性樹脂とオキシムスルホネート化合物を含有する焼き付け仕上げ材料を短波光で照射し硬化させる方法(特開昭60-65072号公報)、重合性エチレン型不飽和基、エポキシ基、水酸基などの置換基を有するオキシムスルホネート化合物及びそのポリマー(特開昭61-251652号公報)、フィルム形成性有機材料とオキシムスルホネート基及び芳香族基を有する感光性物質とから成る組成物を用いる画像形成方法(特開平1-124848号公報)、アルカリ可溶性樹脂、オキシムスルホネート化合物及び感度増強性架橋剤を含むレジスト組成物(特開平2-154266号公報)、オキシムスルホネート化合物を用いたネガ型パターンの形成方法(特開平2-161444号公報)、オキシムスルホネート化合物を含む1線用レジスト(特開平6-67433号公報)などが

知られ、これらには以下のシアノ基を有するオキシムスルホネート化合物が記載されている。

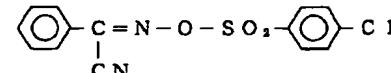
【0003】 (イ) α - (p - トルエンスルホニルオキシミノ) - フェニルアセトニトリル

【化3】



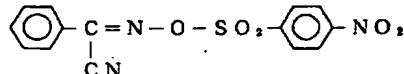
10 (ロ) α - (p - クロロベンゼンスルホニルオキシミノ) - フェニルアセトニトリル

【化4】



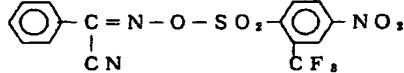
(ハ) α - (4 - ニトロベンゼンスルホニルオキシミノ) - フェニルアセトニトリル

【化5】



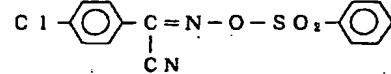
(二) α - (4 - ニトロ - 2 - トリフルオロメチルベンゼンスルホニルオキシミノ) - フェニルアセトニトリル

【化6】



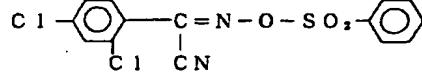
(ホ) α - (ベンゼンスルホニルオキシミノ) - 4 - クロロフェニルアセトニトリル

【化7】



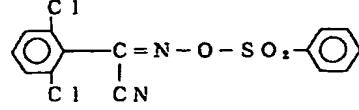
(ヘ) α - (ベンゼンスルホニルオキシミノ) - 2, 4 - ジクロロフェニルアセトニトリル

【化8】



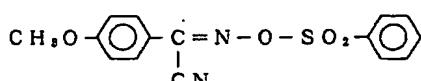
40 (ト) α - (ベンゼンスルホニルオキシミノ) - 2, 6 - ジクロロフェニルアセトニトリル

【化9】

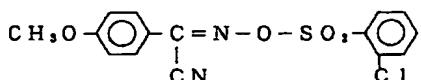


(チ) α - (ベンゼンスルホニルオキシミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル

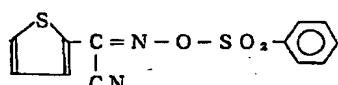
50 【化10】



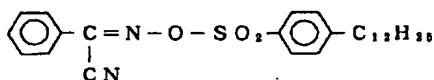
(リ) α - (2 - クロロベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニルアセトニトリル
【化11】



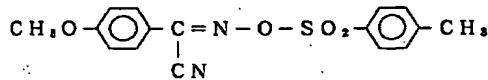
(ヌ) α - (ベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 2 - チエニルアセトニトリル
【化12】



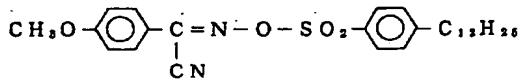
(ル) α - (4 - ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - フェニルアセトニトリル
【化13】



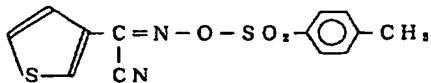
(ヲ) α - [(4 - トルエンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル] アセトニトリル
【化14】



(ワ) α - [(ドデシルベンゼンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシフェニル] アセトニトリル
【化15】



(カ) α - (トリルオキシイミノ) - 3 - チエニルアセトニトリル
【化16】



【0004】このように、これまで知られているシアノ基を有するオキシムスルホニル化合物は、いずれもフェニル基、チエニル基のような芳香族性基を含んでいる。

【0005】ところで、芳香族性基例えはフェニル基は、248nmの光に対して高い吸収を有しており、このフェニル基を有するオキシムスルホニート化合物を用いたレジスト組成物においては、底部の基板まで光が十分に到達せず、その結果、得られたレジストパターンはポジ型レジストであれば、テーパー形状となり、またネ

ガ型レジストであれば逆テーパー形状となって、レジストパターンの垂直性が不十分なものとなるのを免れない。また、コンタクトホールについても透明性の影響が大きく、コンタクトホールの焦点深度幅が狭くなるという欠点がある。

【0006】他方、光に対して透明性を高めた酸発生剤として、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンが提案されているが(特開平4-210960号公報)、このような酸発生剤は光に対する透明性は高くなるものの、発生する酸の強度が弱く、これを用いたレジストは感度が低かったり、耐熱性に劣るなどの欠点がある。

【0007】そのほか、これまで知られている芳香族性基を有するオキシムスルホニート化合物を酸発生剤に用いたレジストは、形成されるレジストパターンの断面形状が波打った形状となるという欠点がある上、いずれもレジスト溶媒に対する溶解度が低いため、添加量が制限される結果、感度が低いものになるし、あるいはレジストを調製する際、加熱などの工程が必要となって、レジスト調製の操作が煩雑になるという欠点を有していた。

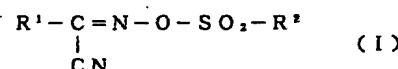
【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、レジストの酸発生剤として用いた場合、露光に使用する活性光に対する透明性が高く、かつ発生する酸の強度が高い上、特にレジスト溶媒に対する溶解性が優れた新規なオキシムスルホニート化合物を提供することを目的としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、レジストの酸発生剤として好適なオキシムスルホニート化合物について鋭意研究を重ねた結果、従来知られているオキシムスルホニート化合物がいずれも芳香族性基を有しているのに対し、この芳香族性基を含まない構造のオキシムスルホニート化合物は、レジスト用の酸発生剤としたときに活性光を透過しやすく、しかも酸強度の高い酸を発生させることができ、従来のこの種の酸発生剤を用いたときよりもレジストの特性を向上しうることを見出した。

【0010】すなわち、本発明は、一般式
40 【化17】



(式中のR¹及びR²は非芳香族性炭化水素基又はハロゲン化非芳香族性炭化水素基である)で表わされるオキシムスルホニート化合物及びそれから成るレジスト用酸発生剤を提供するものである。

【0011】ここで、非芳香族性炭化水素基とは、ベンゼン環、ナフタリン環、フラン環、チオフェン環、ピリジン環のような芳香族性を示す環を有しない炭化水素

基、例えば脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基を意味する。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のオキシムスルホネート化合物は、前記一般式(I)で表わされる文献未載の新規な化合物であって、この一般式(I)におけるR¹及びR²はたがいに同じでも異なっていてもよく、それぞれアルキル基、アルケニル基、シクロアルキル基、シクロアルケニル基などの非芳香族性基を示す。このアルキル基、アルケニル基は、直鎖状、枝分れ状のいずれでもよいが、炭素数1~12のものが、またシクロアルキル基、シクロアルケニル基は、炭素数4~12のものが好ましい。このアルキル基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-オクチル基、n-ドデシル基などを、アルケニル基の例としては、エテニル基、プロペニル基、ブテン基、ブタジエニル基、ヘキセニル基、オクタジエニル基などを、シクロアルキル基の例としては、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基を、シクロアルケニル基の例としては、1-シクロブチニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基、1-シクロヘプテニル基、1-シクロオクテニル基などをそれぞれ挙げることができる。

【0013】これらの非芳香族性炭化水素基は、その中の水素原子の1個又は2個以上がハロゲン原子、例えば塩素原子、臭素原子、フッ素原子などで置換されたもの、すなわちハロゲン化非芳香族性炭化水素基であってもよい。このハロゲン化非芳香族性炭化水素基としては、クロロメチル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、2-プロモプロピル基のような炭素数1~4のハロゲン化アルキル基が好適である。

【0014】前記一般式(I)で表わされる本発明のオキシムスルホネート化合物は、露光に用いる活性光、特に遠紫外線に対する透明性が高く、レジストの酸発生剤として使用すると、レジストパターンの垂直性及び焦点深度幅特性の向上をもたらす。

【0015】また、これまで酸発生剤として用いられていたビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタンは、シクロヘキシル基が導入されることにより、酸の強度が弱くなり、感度の低下や耐熱性の低下がみられるが、本発明の化合物においては、意外にも感度及び耐熱性の低下はみられない。この原因については必ずしも明らかではないが、おそらくシアノ基を有するオキシム基によるものと考えられる。このような感度を考慮すると、一般式(I)におけるR²としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などの炭素数1~4の低級アルキル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基及びシクロヘキシル基が好ましい。

【0016】また、R¹として、アルキル基、シクロアルキル基又はシクロアルケニル基を導入したことにより、レジスト溶媒に対する溶解性が飛躍的に向上する。このように溶解性が高くなることにより、レジスト調製において加熱して溶解する必要もなく、また添加量を増大しうるため、感度が高くなるなどの効果が發揮される。この溶解性を考慮すると、R¹としては、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭素数1~4の低級アルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、1-シクロブチニル基、1-シクロペンテニル基、1-シクロヘキセニル基及び1-シクロヘプテニル基が好ましい。

【0017】さらに、前記先行技術に記載されているオキシムスルホネート化合物の場合、レジスト断面パターンに定在波の影響が現われ、波打った形状となるが、本発明のオキシムスルホネート化合物を用いることにより意外にもこのような定在波の影響を受けにくくなり、パターンの波打ちが少なくなる。これは、本発明の化合物におけるR¹及びR²の置換基の方が、露光後の加熱処理の際に露光により発生した酸が拡散しやすいためではないかと考えられる。

【0018】このような定在波の影響を受けず、波打ちのない断面形状が得られる点を考慮すると、R²としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などの炭素数1~4の低級アルキル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基及びシクロヘキシル基が好適である。

【0019】前記諸特性をすべて考慮した場合、本発明のオキシムスルホネート化合物としては、一般式(I)におけるR¹がシクロアルケニル基で、かつR²がアルキル基であるものが好ましく、特にR¹がシクロペンテニル基又はシクロヘキセニル基で、かつR²が炭素数1~4の低級アルキル基であるものが好適である。

【0020】本発明の一般式(I)で表わされるオキシムスルホネート化合物は、前記先行技術に開示されている方法と同様の方法を参考にして、製造することができる。例えば、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの有機溶媒中において、ピリジン、トリエチルアミンなどの塩基性触媒の存在下、オキシム基含有化合物とスルホン酸クロリド基含有化合物とをエステル化反応させる。また、原料として用いられるオキシム基含有化合物は、公知の方法[「ザ・システムティック・アイデンティフィケイション・オブ・オーガニック・コンパウンズ(The Systematic Identification of Organic Compounds)」(John Wiley & Sons)第181ページ(1980年)、「ディ・マクロモレキュラレ・ヘミー(Die Makromolekulare Chemie)」第108巻、第170

ページ(1967年)、「オーガニック・シンセシス(Organic Synthesis)」第59巻、第95ページ(1979年)】に記載されている方法によって製造することができる。

【0021】このようにして得られた前記一般式(I)の化合物は、これをフィルム形成性物質と混合し、レジスト用感光性組成物を調製することができる。この際の配合量としては、フィルム形成性物質100重量部に対し、1~30重量部が適当である。

【0022】

【発明の効果】本発明のオキシムスルホネート化合物は、文献未載の新規な化合物であって、レジストの酸発生剤として有用である。すなわち、レジストの酸発生剤として用いた場合、(1)露光に使用する活性光、特に遠紫外線に対する透明性が高く、レジストパターンの垂直性や焦点深度幅特性の向上をもたらす、(2)発生する酸の強度が強く、感度及び耐熱性が良好となり、(3)レジスト溶媒に対する溶解性に優れているので、レジスト調製時に加熱する必要がない上、添加量を増やすことができ、感度を高めることができる、(4)レジストパターンが定波の影響を受けにくく、パターンの波打ちを抑制できる、などの効果が発揮される。

【0023】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

【0024】実施例1

メタノール64.5g、キシレン365g、水酸化ナトリウム80g(2モル)及び1-シクロペンテニルアセトニトリル10.7g(1モル)を反応容器に入れ、混合したのち、イソペンチルニトリト125g(1.07モル)を40℃で2時間かけて滴下した。この反応混合物を40℃にて2時間かきませたのち、さらに室温にて20時間かきませた。次に、反応混合物を水で希釈して乳化液としたのち、水酸化ナトリウムを用いてpH14に調整し、次いで有機層を分離した。塩酸を用いて水層を酸性にしてから、ジエチルエーテルを用いて生成物を抽出した。このエーテル層を乾燥後、エーテルを留去し、次いでトルエンから再結晶することにより、理論量の88.5%の収率で α -ヒドロキシイミノ-1-シクロペンテニルアセトニトリル120gを得た。

【0025】この生成物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、1294cm⁻¹、1363cm⁻¹、1614cm⁻¹、2244cm⁻¹、3317cm⁻¹にピークが認められた。また、プロトン核磁気共鳴スペクトル(¹H-NMR)を測定した結果【溶媒:重メタノール(CD₃OD)】、2.02ppm、2.50~2.60ppm、4.89ppm、6.35ppmにピークが認められた。

【0026】このようにして得た α -ヒドロキシイミノ

-1-シクロペンテニルアセトニトリル39.4g(0.29モル)及びテトラヒドロフラン400ml中のトリエチルアミン44.0g(0.43モル)を反応容器に仕込んだのち、この溶液を-5℃に冷却した。次いで、メシルクロリド36.5g(0.32モル)を2時間かけて滴下したのち、反応混合物を-5℃で3時間かきませ、さらに約10℃で2時間かきませた。次に、テトラヒドロフランを減圧下30℃で留去したのち、得られた生成物60gをアセトニトリルから繰り返し再結晶し、融点96℃の白色結晶35g(理論量の50.4%)を得た。

【0027】この生成物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、1189cm⁻¹、1376cm⁻¹、1610cm⁻¹、2242cm⁻¹、2940cm⁻¹にピークが認められた。また、¹H-NMRを測定した結果【溶媒:重クロロホルム(CDC₁₃)】、2.10ppm、2.64~2.70ppm、3.26ppm、6.90ppmにピークが認められ、 α - (メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリルであると同定された。さらに、紫外線吸収スペクトルを測定した結果(溶媒:プロピレンギリコールモノメチルエーテル)、 $\lambda_{\text{max}}=214.5\text{nm}$ 、 $\epsilon=6010$ 、 $\lambda_{\text{max}}=278.5\text{nm}$ 、 $\epsilon=10600$ であり、KrFレーザー光の248nmにおける高い透明性が認められた。

【0028】実施例2

水酸基の39モル%がtert-ブトキシカルボニルオキシ基で置換された重量平均分子量10,000のポリヒドロキシスチレンと水酸基の39モル%がエトキシエトキシ基で置換された重量平均分子量10,000のポリヒドロキシスチレンとの重量比3:7の混合物100重量部、上記実施例1で得た α - (メチルスルホニルオキシイミノ)-1-シクロペンテニルアセトニトリル3重量部、トリエチルアミン0.1重量部、サリチル酸0.2重量部及びN,N-ジメチルアセトアミド2重量部を、プロピレンギリコールモノメチルエーテルアセテート500重量部に溶解したのち、このものを孔径0.2μmのメンブランフィルターを用いてろ過し、ポジ型レジスト溶液を調製した。このレジスト溶液をスピナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、これをホットプレート上で90℃、90秒間乾燥して膜厚0.7μmのレジスト膜を得た。この膜に縮小投影露光装置NSR-2005EX8A(ニコン社製)を用いて、1mJずつドーズ量を加え露光したのち、110℃で90秒間加熱し、次いで2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃にて65秒間現像処理し、さらに30秒間水洗後、乾燥した。この際、現像後の露光部の膜厚が0となる最小露光時間を感度としてmJ(エネルギー量)単位で測定したところ、4mJであった。

【0029】また、このようにして形成された0.23

μm のレジストパターンの断面形状をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察したところ、基板に対して垂直な矩形で、かつ波打ちのないレジストパターンであった。さらに、 $0.3\mu\text{m}$ のコンタクトホールの焦点深度幅は $1.6\mu\text{m}$ であった。また、耐熱性として $100\mu\text{m}$ のレジストパターンの角が崩れる温度を調べたところ、 130°C でも崩れなかった。

【0030】比較例1

実施例2において、酸発生剤として α -（メチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロペンテニルアセトニトリルの代わりに、 α -（4-トルエンスルホニルオキシイミノ）-4-メトキシフェニルアセトニトリルを用いた以外は、実施例2と同様の操作を繰り返した。その結果、感度は 6mJ であり、また形成された $0.23\mu\text{m}$ のレジストパターンの断面形状をSEM写真により観察したところ、定在波の影響が現われ、波打ったテーパー形状のレジストパターンであった。 $0.3\mu\text{m}$ のコンタクトホールの焦点深度幅は $1.2\mu\text{m}$ であり、耐熱性については実施例2と同様であった。

【0031】比較例2

実施例2において、酸発生剤として α -（メチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロペンテニルアセトニトリルの代わりに、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタンを用いた以外は、実施例2と同様の操作を繰り返した。その結果、感度は 30mJ であり、また形成された $0.23\mu\text{m}$ のレジストパターンの断面形状をSEM写真により観察したところ、基板に対して垂直な矩形で、かつ波打ちのないレジストパターンであった。 $0.3\mu\text{m}$ のコンタクトホールの焦点深度幅は $1.6\mu\text{m}$ であり、また、耐熱性については 125°C でレジストパターンの角が崩れていた。

【0032】実施例3

重量平均分子量2500のヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体100重量部、尿素樹脂であるMx-290（三和ケミカル社製）10重量部及びメラミン樹脂であるMx-750（三和ケミカル社製）0.3重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテル650重量部に溶解し、これを実施例1で得た α -（メチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロペンテニルアセトニトリル8.9重量部を溶解してネガ型レジスト溶液を調製した。

【0033】次に、このレジスト溶液をスピナーを用いてシリコンウエーハ上に塗布し、ホットプレート上で 100°C にて90秒間乾燥することにより、膜厚 $0.7\mu\text{m}$ のレジスト層を形成した。次いで、縮小投影露光装置NSR-2005EX8A（ニコン社製）により、エキシマレーザー光を選択的に照射したのち、 130°C で90秒間加熱し、その後2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で65秒間現像処理し、30秒間水洗後乾燥した。この際、現像後の露光部が像

形成され始める最小露光時間を感度として mJ （エネルギー量）単位で測定したところ、 1mJ であった。

【0034】比較例3

実施例3において、酸発生剤として α -（メチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロペンテニルアセトニトリルの代わりに、トリス（2,3-ジプロモプロピル）イソシアヌレートを用いた以外は、実施例3と同様の操作を繰り返した。その結果、感度は 20mJ であった。

【0035】実施例4

10 メタノール64.5g、キシレン365g、水酸化ナトリウム80g（2モル）及び1-シクロヘキセニルアセトニトリル121g（1モル）を反応容器に入れ、混合したのち、イソペンチルニトリト125g（1.07モル）を 40°C で2時間かけて滴下した。この反応混合物を 40°C にて2時間かきませたのち、さらに室温にて20時間かきませた。次に、反応混合物を水で希釈して乳化液としたのち、水酸化ナトリウムを用いてpH1.4に調整し、次いで有機層を分離した。塩酸を用いて水層を酸性にしてから、ジエチルエーテルを用いて生成物を抽出した。このエーテル層を乾燥後、エーテルを留去し、次いでトルエンから再結晶することにより、理論量の70.2%の収率で α -ヒドロキシイミノ-1-シクロヘキセニルアセトニトリル105gを得た。

【0036】この生成物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、 1033cm^{-1} 、 1633cm^{-1} 、 2237cm^{-1} 、 2931cm^{-1} 、 3347cm^{-1} にピークが認められた。また、プロトン核磁気共鳴スペクトル（ $^1\text{H-NMR}$ ）を測定した結果【溶媒：重クロロホルム（CDCl₃）】、 1.66ppm 、 2.27ppm 、 6.55ppm にピークが認められた。

【0037】このようにして得た α -ヒドロキシイミノ-1-シクロヘキセニルアセトニトリル43.5g（0.29モル）及びテトラヒドロフラン400ml中のトリエチルアミン44.0g（0.43モル）を反応容器に仕込んだのち、この溶液を -5°C に冷却した。次いで、メシルクロリド36.5g（0.32モル）を2時間かけて滴下したのち、反応混合物を -5°C で3時間かきませ、さらに約 10°C で2時間かきませた。次に、テトラヒドロフランを減圧下 30°C で留去したのち、得られた生成物60gをアセトニトリルから繰り返し再結晶し、融点 72°C の白色結晶16.9g（理論量の25.6%）を得た。

【0038】この生成物の赤外吸収スペクトルを測定した結果、 840cm^{-1} 、 1189cm^{-1} 、 1629cm^{-1} 、 2240cm^{-1} 、 2940cm^{-1} にピークが認められた。また、 $^1\text{H-NMR}$ を測定した結果【溶媒：重クロロホルム（CDCl₃）】、 1.70ppm 、 2.37ppm 、 3.22ppm 、 6.90ppm にピークが認められた。さらに、紫外線吸収スペクトルを測定した結果（溶媒：プロピレングリコールモノメチルエーテ

ル)、 $\lambda_{\max}=212\text{ nm}$ 、 $\epsilon=5700$ 、 $\lambda_{\max}=272\text{ nm}$ 、 $\epsilon=11600$ であり、K r Fレーザー光の248 nmにおける高い透明性が認められた。

【0039】実施例5

実施例1において、メシルクロリドをエタンスルホニルクロリドに代えた以外は実施例1と同様にして α -（エチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロペンテニルアセトニトリルを得た。

【0040】実施例6

実施例1において、メシルクロリドをイソプロピルスルホニルクロリドに代えた以外は実施例1と同様にして α -（イソプロピルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロヘキセニルアセトニトリルを得た。

【0041】実施例7

実施例1において、メシルクロリドをn-ブチルスルホニルクロリドに代えた以外は実施例1と同様にして α -（n-ブチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロペンテニルアセトニトリルを得た。

【0042】実施例8

実施例4において、メシルクロリドをエタンスルホニルクロリドに代えた以外は実施例4と同様にして α -（エチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロヘキセニルアセトニトリルを得た。

【0043】実施例9

*実施例4において、メシルクロリドをイソプロピルスルホニルクロリドに代えた以外は実施例4と同様にして α -（イソプロピルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロヘキセニルアセトニトリルを得た。

【0044】実施例10

実施例4において、メシルクロリドをn-ブチルスルホニルクロリドに代えた以外は実施例4と同様にして α -（n-ブチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロヘキセニルアセトニトリルを得た。

【0045】参考例

実施例1で得た α -（メチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロペンテニルアセトニトリル、実施例4で得た α -（メチルスルホニルオキシイミノ）-1-シクロヘキセニルアセトニトリル、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン及び α -〔（4-トルエンスルホニルオキシイミノ）-4-メトキシフェニル〕アセトニトリルをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに室温で溶解し、かきませて1重量%の均一な溶液とするのに要する時間を測定した。その結果、実施例1及び4で得た化合物は約1分間、ビスシクロヘキシルスルホニルジアゾメタンは約10分間、 α -〔（4-トルエンスルホニルオキシイミノ）-4-メトキシフェニル〕アセトニトリルは約5分間であった。

*

フロントページの続き

(72)発明者 中山 寿昌

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東
京応化工業株式会社内